Beiträge zur Einführung der Nitrogruppe mittels salpetriger Säure.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITAT BASEL

VON

Ernst Koch
aus Berlin.

ACAD. LUGD. BAT BIBL.

Berlin 1897.
Druck von E. Ebering.
Linkstrasse 16.

Seiner teuren Mutter

und seinem lieben Onkel Dr. Robert Pilger

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548622_0138

Die bisherigen Erfahrungen haben ergeben, dass die salpetrige Säure auf ähnliche Weise einzugreifen vermag wie das Diazobenzol, was auch durch die Arbeit von Pechmanns[1] über die „Einwirkung von Diazobenzol auf Malonsäure“ bestätigt wird.

Eine der häufigsten Reaktionen der salpetrigen Säure ist die, dass sie unter Wasseraustritt die Nitrosogruppe in den Benzolkern einführt. So wird z. B. im Dimethylanilin das zur Gruppe $N(CH_3)_2$ in Parastellung befindliche Wasserstoffatom beim Behandeln mit salpetriger Säure durch die Nitrosogruppe ersetzt, welcher Prozess durch folgende Gleichung veranschaulicht wird:

$$C_6H_5N(CH_3)_2 + ONOH = H_2O + NOC_6H_4N(CH_3)_2$$

Nitrosodimethylanilin.[2]

Eine analoge Reaktion sehen wir bei den Diazoverbindungen. Lässt man nämlich dieselben auf tertiäre aromatische Amine einwirken, so erhält man Amidoazoverbindungen, eine Klasse der Azofarbstoffe, z. B.

$$C_6H_5N=NCl(C_6H_5N=NOH) + C_6H_5N(CH_3)_2 = HCl(H_2O) + C_6H_5N=NC_6H_4N(CH_3)_2.$$

Dimethylamidoazobenzol.[3]

---

1. B. B. 25, 2, 3175.
2. Baeyer, B. B. 7, 810 u. 963.
3. Griess, B. B. 10, 528.

Beim Behandeln der Diazoverbindungen mit primären oder sekundären Aminen entstehen dagegen, ebenfalls unter Wasseraustritt, Diazoamidoverbindungen,[1] welche durch Umlagerung beim Erhitzen mit dem zugehörigen salzsauren Amin leicht in Amidoazoverbindungen übergehen, z. B.

$$C_6H_5N=N-OH+NH_2C_6H_5=H_2O+C_6H_5N=N-NHC_6H_5$$

Diazoamidobenzol.

und $$C_6H_5N_2NHC_6H_5=C_6H_5N_2C_6H_4NH_2$$

Amidoazobenzol.

Goldschmidt und Reinders[2] haben durch quantitative Versuche gezeigt, dass bei derartigen Umlagerungen nicht das Anilin sondern die Salzsäure das in Wirkung tretende Agens ist.

Es tritt bei der Bildung dieser Azofarbstoffe die Azogruppe stets, wenn möglich in die Parastellung zum Amid resp. Hydroxyl. Ist sie besetzt, so wird die Orthostellung eingenommen.

Auch der Rest der salpetrigen Säure, die Nitrosogruppe, vermag in den Kern zu wandern; z. B. lagert sich nach O. Fischer und Hepp[3] das Phenylmethylnitrosamin unter der Einwirkung alkoholischer Salzsäure um in p-Nitrosomethylanilin:

$$C_6H_5N\begin{cases}CH_3\\NO\end{cases}=NOC_6H_4NHCH_3.$$

1. Griess, Annalen 1866; 137,58; 121,258; — Victor Meyer und Ambühl. B. B. 8, 1074; — Martius, Zeitschr. f. Chemie Neue Folge 1866, 2, 38.

2. B. B. 29, 1369, 1905.

3. B. B. 19, 2991; 20, 1247.

Analog entstehen durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf Phenole bei Alkaligegenwart die Oxyazoverbindungen[1]

$$C_6H_5NNOH + C_6H_5OH = H_2O + C_6H_5N{=}N{-}C_6H_4OH.$$

Oxyazobenzol.

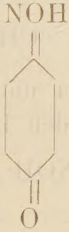
Beim Behandeln der Phenole mit salpetriger Säure entstehen Körper, die früher als Nitrosophenole bezeichnet wurden, so geben z. B. Phenol und salpetrige Säure Nitrosophenol[2]

$$C_6H_5OH + ONOH = ONC_6H_4OH + H_2O.$$

Da sich jedoch diese Verbindungen auch durch Einwirkung von Hydroxylaminen auf Chinone[3] erhalten lassen:

$$C_6H_4O_2 + NH_2OH = H_2O + O = C_6H_4{=}NOH,$$

ferner ihr Uebergang in Dioxime[4] bei weiterer Behandlung mit Hydroxylamin festgestellt wurde, so ist man berechtigt, hier Tautomerie anzunehmen, und kann jene Körper auch als Oxime der Chinone ansehen, in denen ein Sauerstoffatom durch die Oximidogruppe $-N=OH$ ersetzt ist.



Isonitrosophenol. = Chinonoxim.

1. Kekulé u. Hidegh, B. B. 3, 234.
2. Baeyer, B. B. 7, 964.
3. H. Goldschmidt, B. B. 17, 213 u. 801.
4. R. Nietzki u. F. Kehrmann, B. B. 20, 613.
4. R. Nietzki u. A. L. Guiterman, B. 21, 428.

Eine Abweichung von der eben geschilderten Reaktionsweise zeigt auch das Diazobenzol, wenn es mit den gleichen Körpern kombiniert wird, die mit salpetriger Säure Oxime bilden. So erhält man z. B. bei der Einwirkung des Diazobenzols auf alkalisches α-Naphtol Benzolazo-α-Naphtol,[1] welchem die Formel

$$C_6H_5N = N - C_{10}H_6OH(\alpha)$$

gegeben werden müsste. Da jedoch derselbe Körper auch aus dem α-Naphtochinon und Phenylhydrazin erhalten wurde, so machte diese Bildung nach Zincke und Binderwald[2] auch die Formel

$$C_6H_5NH - N = C_{10}H_6 = O$$

wahrscheinlich.

Ausschliesslich Oxime werden erhalten bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Ketone, Diketone, Benzylcyanid und Cyanessigsäure.

Aus Aceton und salpetriger Säure (zur Verwendung kommen Salpetrigsäureester und Natriumäthylat) entsteht Isonitrosoaceton:[3]

$$CH_3COCH_3 + ONOH = CH_3COCH = NOH + H_2O.$$

Aus Malonsäureester und salpetriger Säure erhält man nach L. Claisen[4] den Isonitrosomalonsäureester:

$$COORCH_2COOR + ONOH = H_2O + COORCNOHCOOR.$$

1. P. G. W. Typke, B. B. 10, 1580. — Liebermann 16, 2858. — Hofmanns Jahresber. 1858, 351. — Runge, Poggend. Annal. 31; 65, 512.
2. B. B. 17, 2, 3028.
3. B. B. 20, 252.
4. Annal. 209, 211, Conrad, Bischoff.

Das Benzylcyanid giebt mit Natriumalkoholat und salpetriger Säure Isonitrosobenzylcyanid:[1]

$$C_6H_5-\underset{\displaystyle CN}{\overset{\displaystyle |}{C}}=NOH$$

Alle diese Verbindungen enthalten die gleiche Gruppe (NOH) wie die Oxime, welche gegen Sauerstoff austauschbar ist, unter Bildung von Ketonen bez. Diketonen und Hydroxylamin.

Das Diazobenzol reagiert mit aliphatischen Karbonylverbindungen, welche eine saure Methylen- oder Methingruppe enthalten (Acetessigester, Malonsäureester, 1—3 Diketokörper, Methylacetessigester) unter Bildung von Hydrazonen. Ebenso giebt es nach Bamberger unter Wasseraustritt mit vielen Aldehyden und Ketonen z. B. Acetaldehyd, Propionaldehyd, Oenanthol, Acetophenon, Campher, Aceton, und zwar auch solchen, welchen jene acidifizierenden Atomgruppen fehlen, Farbkörper, Hydrazone, indem es hier nach seiner tautomeren Formel C_6H_5NHNO reagiert. Es tritt bei diesen Reaktionen die Gruppe C_6H_5NHN in die CH_2-Gruppe ein, ev. unter Verdrängung von Carboxyl.

Schon früher wurde erkannt, dass beim Einwirken von Diazobenzol auf Körper wie Acetessigester, Malonsäureester eine Reaktion eintritt, doch wurde für die erhaltenen Produkte eine falsche Konstitutionsformel aufgestellt. Erst von Pechmann und Bamberger wiesen nach, dass hierbei Hydrazone gebildet wurden.

---

1. A. Meyer, B. B. 21, 1314.
2. B. B. 24, 2794.

So erhielt V. Meyer[1] aus Acetessigester und Diazobenzolnitrat den „Benzolazoacetessigester“ gemäss der Gleichung:

$$CH_3COCH_2COOC_2H_5 + C_6H_5NNOH = H_2O + C_6H_5NNCH\begin{matrix}COCH_3\\COOC_2H_5\end{matrix}$$

Ferner stellte Richard Meyer[2] durch Einwirkung von Diazobenzol auf Malonsäure die Benzolazomalonsäure dar.

$$CH_2\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} + C_6H_5NNOH = H_2O + C_6H_5N{=}NCOOH$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad COOH$$

Behandelt man endlich nach F. Krückeberg[3] Diazobenzol mit alkoholischer Lösung von Cyanessigester, die mit Natriumacetat versetzt ist, so entsteht der Benzolazocyanessigester,

$$CH_2CNCOOC_2H_5 + C_6H_5NNOH = H_2O + C(N_2C_6H_5)HCNCOOC_2H_5$$

Eine Carboxylabspaltung finden wir schon bei der Darstellung des Oxyazobenzols[4] aus der p-Oxybenzoesäure und dem Diazobenzol:

$$C_6H_4OHCOOH + C_6H_5N_2OH = CO_2 + H_2O + C_6H_4OHN{=}NC_6H_5$$

---

1. B. B. 10, 2075.
2. B. B. 24, 1241.
3. Journ. f. prakt. Ch. 46, 579.
4. Limpricht, Annal. 263, 236. St. v. Kostanecki und J. D. Zibell, B. 24, 1695.

Es nimmt hierbei der Diazobenzolrest die Stelle der Carboxylgruppe ein, die als Kohlendioxyd austritt.

Ebenso erhielten Nietzki[1] und Guiterman aus β-Oxynaphtoesäure durch Einwirkung von Diazobenzol das β-Naphtolazobenzol:

$$C_{10}H_6OHCOOH + C_6H_5N_2OH = CO_2 + H_2O + C_{10}H_6OHNNC_6H_5.$$

Von Pechmann[2] zeigte, dass, wenn man auf das Natronsalz des Mesoxalestersäurehydrazons eine äquimolekulare Menge Diazobenzol einwirken lässt, ebenfalls unter gleichzeitiger Abspaltung des Carboxyls die Benzolazogruppe an deren Stelle tritt, welchen Prozess folgende Gleichung ausdrückt:

$$C_6H_5NHNC\begin{cases} COOH \\ COOC_2H_5 \end{cases} + C_6H_5N_2OH = \begin{matrix} C_6H_5NN \\ C_5H_5NHN \end{matrix}\!\!>\!CCOOC_2H_5 + CH_2O_3$$

= Formacylsäureaethylester.

Die Formacylverbindungen, wie von Pechmann in Uebereinstimmung mit Bamberger[3] diese Körper bezeichnete, welche der Letztere zu gleicher Zeit entdeckte, besitzen den Rest

$$\begin{matrix} C_6H_5NN \\ C_6H_5NHN \end{matrix}\!\!>\!C$$

und stellen demnach sowohl Azokörper wie Hydrazon dar.

1. B. B. 20, 1274.
2. B. B. 25, 3175.
3. B. B. 25, 3201.

Bisher war jedoch nur eine Benzolazogruppe in das Molekül des Mesoxalestersäurehydrazons gewandert. Dasselbe vermag jedoch zwei Benzolazoreste aufzunehmen. Lässt man nämlich nach von Pechmann[1] auf den Ester des aus dem Mesoxalestersäurehydrazon und Diazobenzol oder besser auf die durch Verseifung daraus entstandene Säure

$$\begin{matrix} C_6H_5NN \\ C_6H_5NHN \end{matrix}\!\!>\!C\,COOH$$

aufs Neue Diazobenzol einwirken, so wiederholt sich obige Reaktion, indem wiederum Carboxyl durch die Gruppe C_6H_5NN verdrängt wird:

$$\begin{matrix} C_6H_5NN \\ C_6H_5NHN \end{matrix}\!\!>\!CCOOH + C_6H_5N_2OH$$

$$\begin{matrix} C_6H_5NN \\ C_6H_5NHN \end{matrix}\!\!>\!CNNC_6H_5 + H_2CO_3$$

= Formacylazobenzol.

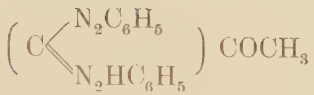
Schon Bamberger[2] erhielt durch Einwirkung von Diazobenzol auf Aceton einen Körper, den er als das Diphenylhydrazon des Mesoxaldelyds ansah:

$$CH_3COCH_3 + 2C_6H_5N = NOH = H_2O +$$

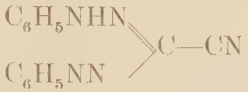
$$C_6H_5NHN \quad CH \quad CO \quad CH{-}NHNC_6H_5.$$

Später erkannte er, dass dem durch diese Reaktion entstandenen Körper eine andere Strukturformel zukommen, und derselbe als eine Formacylverbindung angesehen werden müsste und zwar als das Formacylmethylketon:

1. B. B. 25, 3177.
2. B. B. 24, 2, 2793.
3. B. B. 24, 3260; 25, 2, 3539 und 3210.

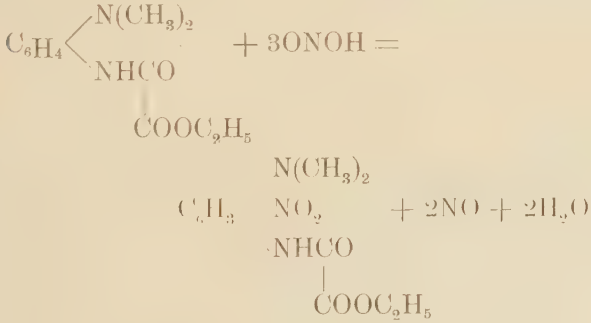


R. von Rothenburg[1] stellte aus dem Cyanessigester in alkalischer Lösung und dem Diazobenzol das Formacylcyanid dar:



Unerwähnt lässt von Pechmann bei der Gegenüberstellung der salpetrigen Säure und des Diazobenzols, dass die erstere auch im Stande ist, eine Nitrogruppe einzuführen.

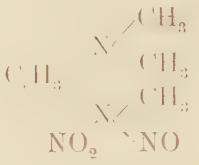
Schon Wurster und Sendener[2] erhielten aus dem Oxaminsäureaethylester des Dimethyl-p-phenylendiamins in salzsaurer Lösung auf Zusatz von Natriumnitrit einen Körper, der nicht die Liebermannsche Nitrosoreaktion gab, nämlich den Nitrodimethyl-p-phenylendiaminoxaminsäureaethylester:



Ferner stellten C. Wurster[3] und E. Schobig aus dem Tetramethyl-p-phenylendiamin, das in Säure ge-

1. B. B. 27, 1, 685.
2. B. B. 12, 1804.
3. B. B. 12, 1811.

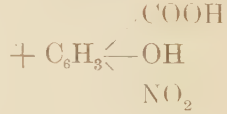
löst war, durch Zusatz von überschüssigem Nitrit das Nitrosamin des Nitrotrimethyl-p-phenylendiamins dar:



Neben dem Ersatz einer Methylgruppe durch „NO“ wurde hierbei eine Nitrogruppe in den Kern eingeführt. Denn derselbe Körper wurde auch aus dem Nitrosamin des Trimethyl-p-phenylendiamins erhalten, wenn letzteres in saurer Lösung mit einem Ueberschuss von Nitrit versetzt wurde.

Deninger[1] erhielt aus p-Oxybenzoesäure und Natriumnitrit, die mit Wasser vermischt waren, auf Zusatz von Schwefelsäure von 40° m-Nitro-p-oxybenzoesäure:

$$C_6H_4OHCOOH + 3ONOH = 2NO + 2H_2O$$



Derselbe erhielt auf gleiche Weise aus Salicylsäure und Natriumnitrit in wässriger Lösung auf Zusatz von Schwefelsäure von 60° die v-m-Nitrosalicylsäure, dagegen, wenn die Temperatur von 15° während des Eintragens der Schwefelsäure nicht überschritten wurde, a-meta-Nitrosalicylsäure

$$C_6H_3COOH \,.\, OH \,.\, NO_2 \quad (1.\ 2.\ 5.)$$

Ed. Koch[2] hat beim Behandeln des p-Chlordimethylanilins mit der berechneten Menge Natriumnitrit

1. Journ. f. prakt. Chem. 42, 552.
2. B. B. 20, 2, 2459.

einen roten krystallinischen Körper, das Nitro-p-chlordimethylanilin:

$$C_6H_4ClN(CH_3)_2 + 3HNO_2 = 2H_2O + 2NO + C_6H_3ClNO_2N(CH_3)_2$$

und auf analoge Weise das Nitrobromdimethylanilin dargestellt.

Martius und Wichelhaus[1] liessen die salpetrige Säure auf p-Toluidin einwirken, wobei neben dem Ersatz der Amidogruppe durch die Hydroxylgruppe das 3—5 Dinitrokresol resultierte.

$$C_6H_4CH_3NH_2 + 7HNO_2 = 5H_2O + 4NO + N_2 + C_6H_2CH_3(NO_2)_2OH.$$

Ferner erhielt St. Niementowski[2] aus dem Tetramethyldiamidotoluol $_1CH_3C_6H_3{}^{3}N(CH_3)_2{}_{4}N(CH_3)_2$ in essigsaurer Lösung durch Behandeln mit Nitrit unter Stickoxydentwicklung:

$$_1CH_3C_6H_2{}^{3}N(CH_3)_2{}_{4}N(CH_3)_2{}_{NO_2}$$

ein Nitrotetramethyldiamidotoluol.

Uibrig[3] stellte aus dem Tetramethyldiamidodiphenylmethan in salzsaurer Lösung unter Nitritzugabe in Kältemischung das Nitrotetramethyldiamidodiphenylmethan und Joh. Pinnow[4] aus demselben Körper das Dinitroprodukt dar.

1. B. B. 2, 207.
2. B. B. 20, 1, 1874.
3. Inaugur. Dissert. Oktob. 1893, Berlin.
4. B. B. 27, III. 3162.

Letzterer[1] erhielt gemeinschaftlich mit G. Pistor aus Formylamidodimethylanilin und salpetriger Säure

$$HCONHC_6H_4N(CH_3)_2 + 3HNO_2 =$$
$$HCONHC_6H_3(NO_2)N(CH_3)_2 + 2NO + 2H_2O,$$

das Nitroformylamidodimethylanilin.

Bei dieser Arbeit wurde zuerst nachgewiesen, dass die salpetrige Säure in Dialkylaniline die Nitrogruppe in o-Stellung zur Dimethylamidogruppe einführt.

Ferner erhielt Joh. Pinnow[2] auch aus dem Dimethyl-p-toluidin in 12% Salzsäure durch Einwirkung von Nitrit m Nitrodimethyl-p-toluidin.

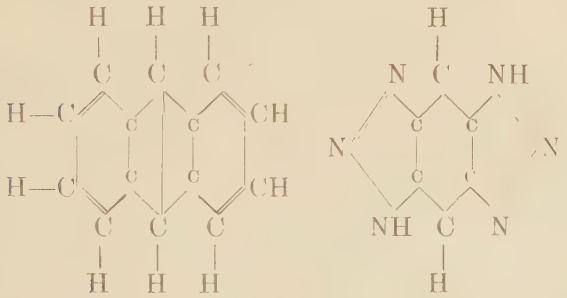
Gemeinsam mit E. Müller[3] erhielt derselbe aus dem Diphenylenpyrodiazolinol, das in Alkali gelöst und mit Nitrit versetzt wurde, bei dem Eingiessen der Masse in Salzsäure ein Nitroprodukt $C_{14}H_8N_4O_2$.

Er zeigte auch, dass, wo die Löslichkeitsverhältnisse es erfordern, man die Einwirkung der salpetrigen Säure auf p substituierte Dialkylaniline in 40% Salpetersäure sich vollziehen lassen kann, in welcher selbige beständig ist. So giebt p-Nitrodimethylanilin mit salpetriger Säure α-Dinitrodimethylanilin.

Goldschmidt[5] erhielt aus einer konzentrierten wässrigen Kaliumnitrit- und einer aetherischen Pyrenlösung beim Uebergiessen mit sehr verdünnter Schwefelsäure Nitropyren $C_{16}H_9NO_2$ und als Nebenprodukt Dinitropyren $C_{16}H_8(NO_2)_2$.

1. B. B. 27, 1, 604.
2. B. B. 28, 3, 3040.
3. B. B. 28, 1, 155.
4. B. B. 27. III. 3165.
5. Monatsh. für Chem. 2, 580.

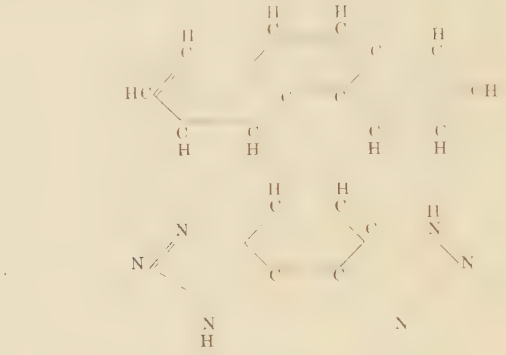
Nietzki[1] hat gezeigt, dass bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Amidoazimidobenzol ein Farbstoff entsteht, indem ein Molekül diazotiert wird, und dann in ein zweites eingreift in o-Stellung zur Amidogruppe. Hierin gleiche das Amidoazimidobenzol den m-Phenylendiaminen. Bezüglich der Stellung der Azogruppe verweist Nietzki auf die dirigierende Wirkung der Imidogruppe in dem Azimidoring und giebt dem bei der Spaltung seines Farbstoffs erhaltenen Diazimidobenzol eine an das Anthracen erinnernde Strukturformel:



Zieht man andrerseits in Betracht, dass das Triazol und seine Abkömmlinge ähnlich dem Benzol und seinen Verbindungen reagieren, zumal was die Diazotierbarkeit der Amidoderivate anbetrifft, so möchte man zur Annahme hinneigen, dass das Amidoazimidobenzol, in welchem ein Triazolring mit einem Benzolring verbunden ist, dem Dimethyl-β-Naphtylamin an die Seite zu stellen wäre. Dann müsste die Diazogruppe das zwischen der Amido- und Azimidogruppe befindliche Wasserstoffatom ersetzen und dem Diazimidobenzol

1. R. Nietzki und Norbert Prinz B. B. 26, III. 2958.

eine Formel zukommen, die es dem Phenanthren an die Seite stellt.

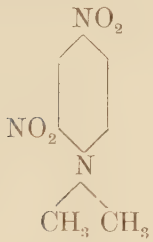


Die Richtigkeit dieser Annahme vorausgesetzt, sollte das Dimethylamidoazimidobenzol, oder, da dieses nicht zugänglich war, das Dimethylamidomethylazimidobenzol dem Dimethyl-β-Naphtylamin entsprechen, also mit salpetriger Säure behandelt ein Nitrosoderivat geben. Andernfalls aber ist das Dimethylamidomethylazimidobenzol den para substituierten tertiären Anilinen an die Seite zu stellen und muss bei Einwirkung von salpetriger Säure einen Nitrokörper geben.

Auf Anregung des Herrn Dr. Joh. Pinnow versuchte ich nun zu ermitteln, in welcher Weise die salpetrige Säure auf das Methylazimidodimethylanilin einwirken würde, ob durch sie eine Nitroso- oder Nitrogruppe eingeführt würde. Ferner sollte untersucht werden, welche Stellung bei einigen aromatischen Säureaniliden die Nitrogruppe, die ebenfalls durch salpetrige Säure eingeführt ist, einnehmen würde.

Experimenteller Teil.

α-Dinitrodimethylanilin.



Das als Ausgangsmaterial dienende α-Dinitrodimethylanilin wurde nach dem von A. Schuster und Joh. Pinnow[1] angegebenen Verfahren dargestellt. Es wurde hierbei versucht, die in der Mutterlauge sich befindenden Mengen Salpetersäure noch einmal zu einer Nitrierung zu verwerten. Jedoch waren die Ausbeuten an α-Dinitrodimethylanilin keine besonders vorteilhaften und liessen namentlich an Reinheit zu wünschen übrig.

Eine Probe der bei der Nitrierung erhaltenen Mutterlauge wurde nach dem Verdünnen zur Entfernung einiger Schmieren mit Aether ausgezogen, mit Soda alkalisch gemacht und ausgeäthert; der Aether hinterliess ein rotes, leicht in Salzsäure lösliches Oel, vermutlich o-Nitrodimethylanilin. Vielleicht konnte

[1] B. B. 29, 1053.

dieses bei Verwendung stärkerer Salpetersäure gleichfalls in α-Dinitrodimethylanilin übergeführt und so die nicht eben glänzende Ausbeute verbessert werden. Natürlich musste dann zur Vermeidung von Nebenreaktionen mehr Schwefelsäure genommen und die Anfangstemperatur niedriger gehalten werden.

7 g Dimethylanilin wurden in 70 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. conc. Schwefelsäure und 3 Vol. Wasser) gelöst, die Lösung auf 100 ccm aufgefüllt, und mit 150 ccm Salpetersäure (von 35% HNO_3) bei 6,6° C versetzt. Die Lösung färbte sich schnell schwach gelb. Der Verlauf der Nitrierung, über den seiner Zeit keine genaueren Angaben gemacht wurden, liess sich gut verfolgen, indem die innerhalb bestimmter Zeit steigende Temperatur der Flüssigkeit beobachtet wurde. Das Thermometer zeigte an

nach	Verlauf	von	4	Min. 7,8°
„	„	„	16	„ 9,6°
„	„	„	22	„ 10,5°
„	„	„	25	„ 11°
„	„	„	26	„ 12°
„	„	„	27,5	„ 13°
„	„	„	29	„ 15°

bei 15° trat Trübung ein: das ausgeschiedene Oel erstarrte aber alsbald bei dem fortwährenden Agitieren zu Kristallen. Die Temperatur war

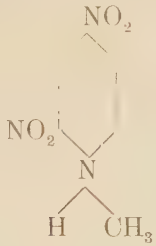
nach	Verlauf	von	31	Min. 19°
„	„	„	32	„ 20°
„	„	„	33	„ 21°,

nunmehr blieb dieselbe konstant. Nach 20 Minuten wurde mit Wasser und Eis auf das doppelte Volumen verdünnt (Temperatur 13,5°) und nach weiteren 20

Minuten abgesaugt, gewaschen und abgepresst. Die Ausbeute betrug 8,05 g trocknes Rohprodukt, das aus 40 ccm Alkohol einmal umkrystallisiert 6,5 g ergab.

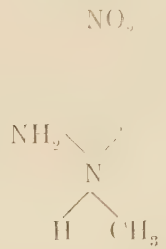
Wie bei Verwendung schwächerer Säure beginnt die Reaktion — dies zeigt das gleichmässig schnellere Steigen der Temperatur an — bei 11°. Eine höhere Ausbeute war jedoch nicht zu erzielen.

Dinitromonomethylanilin.



Das Dinitromonomethylanilin wurde nach den Angaben van Romburgh's[1] durch Oxydation des α-Dinitrodimethylanilins in Eisessig mittelst Chromsäure dargestellt.

p-Nitro-o-amidomethylanilin.

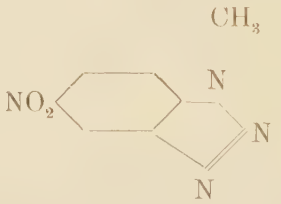


1. Rec. trav. chim. VIII. 248—253 „Ueber die Substitution der Alkylgruppen in den Dinitroalkylanilinen durch Wasserstoff vermittelst Chromsäure."

Das p-Nitro-o-amidomethylanilin soll nach Kehrmann und Messinger[1] dargestellt werden, indem Dinitromonomethylanilin mit frisch bereiteter gesättigter Schwefelammonlösung bei höchstens 50° reduziert wird. Nach dieser Methode — genauere Angaben über die Mengenverhältnisse fehlen — ist es nicht gelungen, das gewünschte Produkt zu erlangen. Dasselbe wurde erst erhalten, als das Dinitromonomethylanilin mit der frisch gesättigten, alkoholischen Schwefelammonlösung längere Zeit (ca. 3 Stunden) in der Druckflasche auf 100° erhitzt wurde.

Bequemer und schneller führte folgende Vorschrift zum Ziel. 100 g Dinitromonomethylanilin wurden mit 500 ccm Ammoniak (vom sp. Gew. 0,910) fein angerieben und ca. 10 Minuten lang ein Strom Schwefelwasserstoff eingeleitet. Hierauf wurde 1 Liter auf 60—70° erhitzten Alkohols hinzugesetzt und in das Gemisch zwei bis drei Stunden lang ein mässiger Strom Schwefelwasserstoff unter öfterem Umschütteln eingeleitet, bis die gelbe Farbe des Bodensatzes in rot übergegangen war. Nach Abkühlen und mehrstündigem Stehen wurde das p-Nitro-o-amidomethylanilin abgesaugt, behufs Reinigung in heisser 25% Salzsäure gelöst, filtriert und mit Ammoniak gefällt. Schmp. 178°.

Nitromethylazimidobenzol.



1. Journ. f. prakt. Ch. 46, 565.

30 g p-Nitro-o-amidomethylanilin wurden in 300 g Wasser und 70 g Salpetersäure (vom spec. Gew. 1,415) gelöst und mit 1400 g Wasser verdünnt. Diese Flüssigkeit wurde mit Eis stark abgekühlt und mit einer ebenfalls abgekühlten Lösung von 13 g Natriumnitril in 200 g Wasser allmählich in kleinen Portionen unter Umrühren versetzt, sodass die Temperatur von 9° nicht überschritten wurde. Das gewünschte Nitromethylazimidobenzol schied sich als grüngelber Niederschlag ab, der am Ende der Operation die Flüssigkeit breiartig erfüllte. Die Masse wurde nach halbstündigem Stehen in Eis abgesaugt, sorgfältig mit kaltem Wasser gewaschen und aus wenig Alkohol umkrystallisiert.

Der Prozess der Darstellung lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:

$$C_6H_3NO_2NH_2NHCH_3 + HNO_2 = C_6H_3NO_2N_3CH_3 + 2H_2O.$$

Das Nitromethylazimidobenzol ist schwer löslich in kaltem Wasser, mässig löst es sich in heissem Wasser, kaltem Eisessig, Methyl-, Aethylalkohol, Benzol und Chloroform; es ist in diesen Lösungsmitteln leicht in der Wärme löslich. Aus heissem Wasser umkrystallisiert bildet es fast weisse, lockere Nadeln, aus Eisessig oder Alkohol dickere Krystalle. Der Körper ist in starker Salzsäure löslich, fällt jedoch auf Wasserzusatz aus, und ist daher als schwache Base anzusehen.

Sein Schmelzpunkt — aus verschiedenen Lösungsmitteln umkrystallisiert — ist 163°|164° (unc.) gefunden, während Th. Zincke und B. Helmert[1], die während Ausführung dieser Versuche dieselbe Substanz auf anderm Wege erhalten und beschrieben haben, den Schmelzpunkt 161° g angeben.

1. Journ. für prakt. Chemie 53, 91—94.

Aus 100 g Nitroamidomethylanilin wurden 83,3 g Nitromethylazimidobenzol gewonnen.

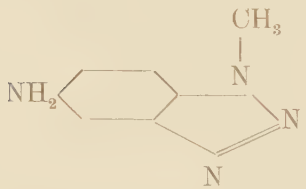
Analyse.

I. 0,2245 g Substanz gaben 0,3893 g CO_2 und 0,0713 g H_2O.

II. 0,2052 g Substanz lieferten bei 20° und 749 mm Druck 57,5 ccm Stickstoff.

Berechnet für: $C_7H_6N_4O_2$		Gefunden: I.	II.
C	= 47,19 %	47,29 %	
H	= 3,37 -	3,53 -	
N	= 31,46 -		31,28 %
O	= 17,98 -		
	= 100 %		

Amidomethylazimidobenzol.



45 g Nitromethylazimidobenzol wurden mit 80 g zerriebenen Zinns in einem Literkolben gemischt und nach und nach unter öfterem Kühlen mit 190 ccm roher Salzsäure (32 % HCl) versetzt. Das Gemisch wurde im Wasserbade bis zum Klarwerden erhitzt, vom überschüssigen Zinn abgegossen, mit siedendem Wasser verdünnt und das Zinn mit Schwefelwasserstoff gefällt. Die vom Schwefelzinn abfiltrierte Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade unter Einleiten von Schwefelwasserstoff eingedampft. Aus dem zurückbleibenden Chlorhydrat wurde die Base mit konzentrierter Natriumcarbonatlösung abgeschieden. Die-

selbe bildet leicht in Wasser übersättigte Lösungen, und muss daher durch Agitieren und Kühlen mit Eis ihre Abscheidung beschleunigt resp. vervollständigt werden. Die hierbei erhaltene Mutterlauge wurde auf Sulfat verarbeitet. Die Base wurde für die Analyse durch Umkrystallisation aus siedendem Benzol unter Anwendung von Tierkohle gereinigt. Für die weiterzuverarbeitende Base genügte die Umkrystallisation aus Alkohol.

Das Amidomethylazimidobenzol bildet glänzende, weisse, schuppenförmige Krystalle, deren Schmelzpunkt 180° (unc.) ist. Sie sind in heissem Methyl-, Aethylalkohol, Aceton sehr leicht löslich, ferner auch in heissem Chloroform, Benzol und Wasser leicht löslich, in Ligroin und Aether sind sie unlöslich.

Die Ausbeute betrug 60 % vom Nitromethylazimidobenzol.

Analyse.

I. 0,2469 g Substanz gaben 0,5114 g CO_2 und 0,1236 g H_2O.

II. 0,2178 g Substanz lieferten bei 21° und 770 mm Druck 71.2 ccm Stickstoff.

Berechnet für: $C_7H_8N_4$	Gefunden: I	II
C : 56,76 %	56,5 %	
H : 5,41 -	5,56 -	
N : 37,83 -		37,72 %
= 100 %		

Amidomethylazimidobenzolchlorhydrat.

Das Chlorhydrat der Base, welches bei der Darstellung derselben aus der vom Schwefelzinn befreiten, eingedampften Lösung auskrystallisierte, bildet 1—2 cm

lange, dünne, farblose, glänzende, zu Büscheln vereinigte Nadeln. Dieselben sind in heissem Wasser sehr leicht, schwieriger in kaltem löslich. An der Luft färben sie sich nach kurzer Zeit rosa bis rot.

Der Schmelzpunkt ist 249° (unc.). Gleich dem von Nietzki beschriebenen Amidoazimidobenzolchlorhydrat giebt es bei 100° Salzsäure ab und muss daher für die Analyse im Exsiccator getrocknet werden.

Analyse.

0,3059 g Chlorhydrat ergaben 0,3956 g AgCl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_7H_8N_4 + 2HCl$	
HCl : 33,03 %	HCl : 32,88 %

1 Molekül Base hat demnach zwei Moleküle Salzsäure aufgenommen.

Amidomethylazimidobenzolsulfat.

Das Sulfat wurde aus der bei der Darstellung der Base erhaltenen Mutterlauge dargestellt, indem dieselbe bis zur schwach sauren Reaktion mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und dann stark eingedampft wurde. Bei dem Erkalten schied sich das schwer lösliche schwefelsaure Salz der Base aus. Dasselbe wurde mehrmals aus heissem, mit Schwefelsäure schwach angesäuertem Wasser umkrystallisiert. Aus der Lösung schied es sich nur langsam aus.

Es bildet lange, verfilzte, seidenglänzende Nadeln, deren Schmelzpunkt 292° (unc.) ist.

In Wasser sind sie ziemlich schwer, leicht in Methyl- und Aethylalkohol löslich.

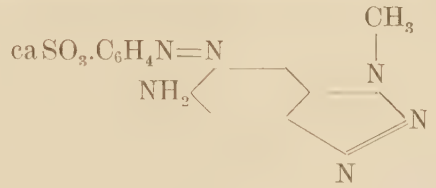
Analyse.

0,1004 g Substanz gaben 0,0583 g Baryumsulfat.

Berechnet für:	Gefunden:
$2C_7H_8N_4 + H_2SO_4$	
H_2SO_4 : 24,62 %	24,42 %

d. h. zwei Moleküle Base haben sich mit einem Molekül Schwefelsäure verbunden.

Amidomethylazimidobenzoldiazobenzolsulfosaures Calcium.



21,2 g sulfanilsaures Natrium wurden in 120 g Wasser gelöst und zu einer Lösung von 7,6 g reinen Natriumnitrits in 25 g Wasser eingegossen. Die durch Eis und Kochsalz gekühlte Flüssigkeit wurde zu 36 ccm 25 % Salzsäure und 44 g Wasser gegeben und die Gesamtflüssigkeit mit einer Lösung von 20 g Amidomethylazimidobenzolchlorhydrat in 200 g Wasser in einer Kältemischung versetzt. Nach einer Stunde wurde tropfenweise ebenfalls unter starker Kühlung 17 g Natriumhydrat, in 80 g Wasser gelöst, hinzugefügt, und schliesslich noch 30 ccm Eisessig. Der entstandene rote Farbstoff wurde in Wasser unter Ammoniakzusatz gelöst und durch eine konzentrierte ammoniakalische Calciumchloridlösung das Kalksalz der Farbsäure in etwa 24 Stunden niedergeschlagen. Dasselbe wurde aus sehr viel siedendem Wasser umkrystallisiert.

Es bildet sehr feine, spitze mikroskopisch kleine Nadeln, die bei 300° C noch nicht schmolzen.

Analyse.

I. 0,2040 g Substanz gaben beim Glühen im Platintiegel 0,0367 g $CaSO_4$=0,010792 g Ca.

II. 0,2068 g Substanz gaben 0,1307 g $BaSO_4$ = 0,1795 g S.

Berechnet für: $C_{13}H_{11}O_3N_6S$ ca.	Gefunden: I.	II.
S : 9,11 %		8,68 %
Ca : 5,66 -	5,29 %	

Amidomethylazimidobenzolpikrat.

1 g Base wurde in 40 g Alkohol warm gelöst und mit einer Auflösung von 2 g Pikrinsäure in 60 g Alkohol versetzt. Das sich sofort in dichten, gelben Flocken ausscheidende Pikrat wurde nach Abkühlung der Flüssigkeit abgesaugt, gut gewaschen und mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert.

Der Körper bildet prächtig seidenglänzende, citronengelbe Nadeln, deren Schmelzpunkt 237° (unc.) ist.

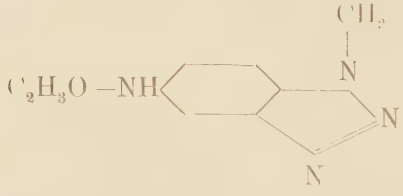
Analyse.

0,1729 g Substanz gaben 0,2618 g CO_2 und 0,0455 g H_2O.

Berechnet für: $C_{13}H_{11}N_7O_8$	Gefunden:
C : 41,38 %	41,29 %
H : 2,92 -	2,92 -

Ein Molekül Base ist demnach mit einem Molekül Pikrinsäure zusammengetreten.

Acetylamidomethylazimidobenzol.



2,5 g Amidomethylazimidobenzol wurden mit 8 g Eisessig zehn Stunden lang auf dem Sandbade in ge-

lindem Sieden erhalten. Hierauf wurde die Flüssigkeit in Eiswasser gegossen, wobei sich das Acetylderivat in weissen Flocken abschied. Dieselben wurden aus heissem Wasser umkrystallisiert. Sie bilden kurze, weisse, atlasglänzende Nadeln, die in kaltem Wasser, schwer, in heissem Wasser, wie in Alkohol leicht löslich sind. Der Schmelzpunkt derselben wurde bei 237° (unc.) gefunden.

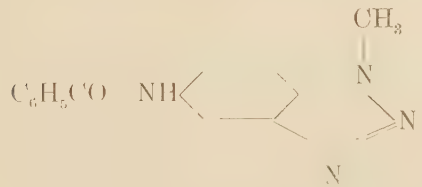
Analyse.

0,2005 g Substanz lieferten bei 762 mm Druck und 22,8° C 52,6 ccm Stickstoff.

Berechnet für: $C_9H_{10}N_4O$	Gefunden:
N : 29,67 %	29,5 %

Die Analyse ergab, dass die Base eine Acetylgruppe aufgenommen hat.

Benzoylamidomethylazimidobenzol.



1 g Amidomethylazimidobenzol wurde durch Erwärmen auf dem Wasserbade in 200 g Benzol gelöst und hierzu eine Mischung von 1 g Benzoylchlorid und 40 g Benzol gegeben. Nach Zusatz von 1 g zerriebenen Natriumcarbonats wurde das Gemisch eine Viertelstunde lang auf dem Wasserbade erwärmt, und hierauf abgekühlt. Das sich sofort ausscheidende Benzoylderivat wurde nach einiger Zeit abgesaugt, mit Benzol gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Es bildet stark glänzende Blättchen, die bei 228,5° (unc.) schmelzen.

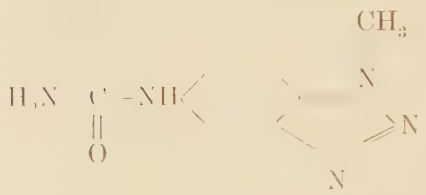
Dieselben sind in kaltem Alkohol mässig, in heissem sehr leicht löslich, desgl. in Aceton und Methylalkohol. Essigaether und Cloroform lösen kalt schwierig, leichter beim Erwärmen; in Benzol und Aether sind sie fast unlöslich.

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,0821 g Substanz lieferten bei 18,5° und 754,6 mm Druck 16,4 ccm Stickstoff.

Berechnet für: $C_{14}H_{12}N_4O$	Gefunden:
N : 22,22 %	N : 22,82 %

Methylazimidophenylharnstoff.



1 g Amidomethylazimidobenzolchlorhydrat wurde in 15 g Wasser gelöst und hierzu eine Lösung von 1 g cyansaurem Kalium in wenig Wasser gegeben. Das klare Gemisch wurde im Wasserbade allmählich bis auf 100° erhitzt. Nach einiger Zeit schied sich der Harnstoff krystallinisch aus. Derselbe wurde nach dem Erkalten der Flüssigkeit abgesaugt, gepresst und aus ziemlich viel Alkohol umkrystallisiert. Aus der alkoholischen Lösung schieden sich erst nach längerem Stehen und Abkühlen prächtig glänzende Kryställchen aus, die bei 300° noch nicht schmolzen.

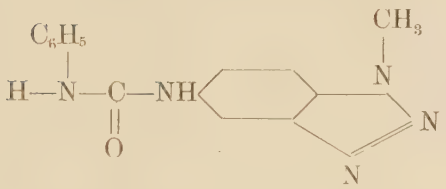
In Wasser und Benzol ist der Körper unlöslich, in Aethyl-, Methyl-, Amylalkohol kalt wenig, heiss mässig löslich.

Analyse:

0,1448 g Substanz lieferten bei 17° und 757,5 mm Druck 45,7 ccm Stickstoff.

Berechnet für: $C_6H_9N_5O$	Gefunden:
N : 36,65 %	N : 36,49 %

Methylazimidocarbanilid:



1 g Amidomethylazimidobenzol wurde in 20 g Aceton kalt gelöst und mit 1,25 g Phenylcyanat in wenig Aceton versetzt. Das gewünschte Carbanilid fiel bald darauf krystallinisch aus, wurde nach einiger Zeit abgesaugt und erst mit Aceton, dann mit Aether gewaschen. Gereinigt wurde es durch Umkrystallisation aus Methylalkohol.

Der Körper bildet säulenförmige Kryställchen, die bei 305° noch nicht schmolzen. Er ist in kaltem Methyl-, Aethyl-, Amylalkohol schwer, leichter beim Erwärmen löslich. In heissem Wasser, Benzol und Essigäther löst er sich wenig, gar nicht in Aether, Chloroform und Ligroin.

Analyse:

0,1487 g Substanz lieferten bei 19° und 753,8 mm Barometerstand 34,2 ccm Stickstoff.

Berechnet für: $C_{14}H_{13}N_5O$	Gefunden:
N : 26,22 %	N : 26,21 %

Methylazimidodiphenylthioharnstoff.

1 g Amidomethylazimidobenzol wurde in 10 g Alkohol gelöst, mit 1 g Phenylsenföl, das mit 10 g Alkohol verdünnt war, versetzt und längere Zeit auf dem Wasserbade schwach erwärmt. Durch Abkühlen der Flüssigkeit schied sich der Thioharnstoff in weissen Krystallen ab, die abgesaugt und mit Aether gewaschen wurden. Sie wurden aus Alkohol, in welchem sie sich erst bei längerem Kochen lösen, umkrystallisiert.

Der Methylazimidodiphenylthioharnstoff bildet glänzende, weisse schuppenförmige Krystalle, deren Schmelzpunkt 227—228° (unc.) ist. In Wasser, Aether, kaltem Alkohol sind sie sehr schwer löslich, leichter in heissem Alkohol, mässig löslich in heissem Aceton, Benzol, Chloroform und Essigaether.

Analyse.

I. 0,1495 g der Substanz lieferten bei 20° und 731,6 mm Barometerstand 33,2 ccm Stickstoff.

II. 0,1982 g Substanz ergaben 0,1615 g Baryumsulfat entsprechend 0,0222 g Schwefel.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{14}H_{13}N_5S$.	I.	II.
N : 24,73 %	24,43 %	
S : 11,31 -		11,21 %

Methylierung des Amidomethylazimidobenzols.

Behufs Methylierung des Amidomethylazimidobenzols wurde dasselbe zunächst in das Bromhydrat übergeführt.

100 g reiner Base wurden in einer Porzellanschale mit 216 g 48 % Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft.

Das Bromhydrat der Base bildet, aus Alkohol krystallisiert, feine seidenglänzende verästelte Nädelchen, die sehr leicht in Wasser, Methyl- und Aethylalkohol löslich, in andern bekannten Lösungsmitteln jedoch fast unlöslich sind.

Ihr Schmelzpunkt liegt bei 237° (unc.).

Da das Bromhydrat selbst nach tagelangem Stehen im Exsiccator noch Bromwasserstoff aushauchte, so konnte eine genaue Analyse davon nicht geliefert werden. Es seien hier die mit verschiedenen Präparaten erhaltenen Analysenresultate mitgeteilt:

Ia. 0,7598 g Substanz gaben 0,6572 g Bromsilber.
Ib. 0,5006 - „ „ 0,4399 - „
II. 0,3097 - „ „ 0,2782 - „

Berechnet für:	Gefunden:		
1 Molek. HBr = 35,37 %	Ia.	Ib.	II.
	37,26 %	37,82 %	38,7 %

Dimethylamidomethylazimidobenzolbrommethylat.

$$N(CH_3)_2C_6H_3N_3CH_3CH_3Br.$$

20 g Amidomethylazimidobenzolbromhydrat wurden mit 22 g Methylalkohol im Einschlussrohr sechzehn Stunden lang auf 130—135° erhitzt und zwar so, dass diese Temperatur innerhalb 3 – 4 Stunden erreicht war. Der Inhalt des Rohrs bestand aus zwei Flüssigkeitsschichten, einer farblosen, die sich als methylalkoholhaltiges Methylbromid erwies, und einer schmierigen, schwarzen, breiigen Masse von höchst unangenehmem Geruch nach Trimethylamin, die mit dicken Nadeln durchsetzt war. Sie wurde mit 6 ccm

Bromwasserstoffsäure (vom spez. Gew. 1,49) versetzt, etwas eingedampft und mit Ammoniak (spez. Gew. 0,910) im Ueberschuss gefällt. Der sich ausscheidende gelbe Körper, das Dimethylamidomethylazimidobenzolbrommethylat wurde erst aus Amylalkohol umkrystallisiert, dann in wenig Alkohol gelöst und mit Aether gefällt.

Dasselbe bildet kleine citronengelbe, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 262° (unc.).

Es ist in Wasser, Methyl-, Aethyl-, und Amylalkohol kalt mässig, heiss sehr leicht löslich, in Chloroform sehr schwer löslich, in Aceton löst es sich fast gar nicht, gänzlich unlöslich ist es in Aether, Essigäther, Ligroin und Benzol.

Die Ausbeute variierte und betrug im günstigsten Falle 80 % vom angewendeten Bromhydrat der Base.

Die wässrige salzsaure Lösung des Körpers giebt auf Zusatz von Platinchlorid ein Platindoppelsalz, das aus Wasser umkrystallisiert, derbe, gelbbraune Prismen liefert.

Analyse.

I. 0,2013 g Substanz gaben 0,3300 g CO_2 und 0,1060 g H_2O.

II. 0,1510 g Substanz lieferten bei 21° und 775 mm Barometerstand 27,2 ccm Stickstoff.

III. 0,1500 g Substanz gaben bei 18,5° und 767,2 mm Druck 27,4 ccm Stickstoff.

IV. 0,2714 g Substanz gaben 0,1881 g Silberbromid, entsprechend 0,008 g Br.

Berechnet für: $C_{10}H_{15}N_4Br$.		Gefunden:			
		I.	II.	III.	IV.
C :	44,3 %	44,7 %			
H :	5,53 -	5,84 -			
N :	20,67 -		20,91;	20,9 %	
Br. :	29,52 -				29,49 %
	100,01 %				

Pikrat aus dem Dimethylamidomethylazimidobenzolbrommethylat.

$N(CH_3)_2C_6H_3N_3(CH_3)CH_3C_6H_2(NO_2)_3O$.

1 g Dimethylamidomethylazimidobenzolbrommethylat wurde in 10 ccm Alkohol gelöst und 0,7 g Pikrinsäure, ebenfalls in 10 ccm Alkohol hinzugesetzt. In der durch Eiswasser gekühlten Mischung entstand erst nach einiger Zeit ein gelber Niederschlag. Derselbe wurde abgesaugt, zur Befreiung von Schmieren mit Aether gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert.

Der Körper bildet feine, goldgelbe Nädelchen von starkem Glanze. Sein Schmelzpunkt ist 169—170° (unc.).

Eine Prüfung des Pikrates ergab, dass es bromfrei war.

Analyse.

I. 0,1575 g Substanz gaben 0,2654 g CO_2 und 0,0619 g H_2O.

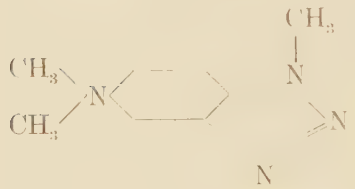
II. 0,1478 g Substanz lieferten bei 28° und 754,1 mm Barometerstand 32,3 ccm Stickstoff.

Berechnet für: $C_{16}H_{17}N_7O_7$		Gefunden: I.	II.
C	45,82 %	45,96 %	
H	4,06 -	4,37 -	
N	23,39 -		23,78 %
O	26,73 -		
	100,00 %		

Es hat sich hiernach ein Molekül des Brommethylats mit einem Molekül Pikrinsäure umgesetzt, indem das Bromatom durch den Rest der Pikrinsäure $C_6H_2(NO_2)_3O$ vertreten wird.

Abspaltung des Methylbromids.

Methylazimidodimethylanilin.



20 g Dimethylamidomethylazimidobenzolbrommethylat wurden im Einschlussrohr mit 40 ccm Ammoniak 9—10 Stunden lang auf 180—190° erhitzt. Da jedoch oft ein Zerspringen der Röhren eintrat, so wurde später ein Autoklav benutzt, dessen Manometer bei 190° einen Druck von 26 Atmosphären anzeigte. Beim Oeffnen des Apparates wurde kein Druck bemerkt. Das Reaktionsprodukt stellte eine dicke, schwarze, übelriechende Flüssigkeit dar. Dieselbe wurde vier bis fünfmal mit im Ganzen ca. $1^1/_2$ Liter Aether ausgezogen, und der letztere darauf abdestilliert. Der Rückstand, der in einer bräunlichen, schmierigen Masse bestand, wurde so oft mit Ligroin ausgekocht, bis nichts Krystallisierbares mehr an dieses abgegeben wurde. Aus der Ligroinlösung schied sich beim Erkalten die Base in dichten, weisslichen, voluminösen Flocken ab. Dieselben wurden wiederholt aus Ligroin fraktioniert umkrystallisiert und zeigten den Schmelzpunkt 80—81°.

Das Methylazimidodimethylanilin bildet schöne, lange, farblose Nadeln, die in Gruppen vereinigt krystallisieren. Es ist spielend löslich in Methyl-, Aethylalkohol, Benzol, Aceton und Chloroform, leicht in Essigaether und Schwefelkohlenstoff; schwer ist es löslich in kaltem, mässig in heissem Ligroin; in kaltem Wasser löst es sich nicht, wenig in heissem.

Die Lösungen in Chloroform, Ligroin und Aether zeigen schöne, blaue Fluorescenz.

Die Base ist auch im verschlossenen Gefässe nicht unbegrenzt haltbar, oxydierenden Dämpfen (N_2O_3) ausgesetzt, färbt sie sich grün. Die mit Salzsäure angesäuerte Lösung giebt mit Zinnchlorür ein sehr gut aus Wasser in Nadeln krystallisierendes Zinndoppelsalz.

Aus 100 g α-Dinitrodimethylanilin wurden bis 5,6 g der Base erhalten.

Analyse.

I. 0,1550 g Substanz gaben 0,3467 g CO_2 und 0,0912 g H_2O.

II. 0,1110 g Substanz lieferten bei 20,5 und 752,3 mm Barometerstand 31,2 ccm Stickstoff.

Berechnet für: $C_9H_{12}N_4$	Gefunden: I	II
C : 61,36%	61,00%	
H : 6,82 -	6,57 -	
N : 31,82 -		31,74%
100%		

Methylazimidodimethylanilinchlorhydrat-quecksilberchlorid.

$$C_6H_3N(CH_3)_2N_3CH_3 + HCl + HgCl_2.$$

Das Methylazimidodimethylanilin gab in salzsaurer wässriger Lösung mit gesättigter Quecksilberchloridlösung ein in dichten, weissen Flocken ausfallendes Quecksilberdoppelsalz.

Dasselbe wurde auch aus den braunen Schmieren erhalten, welche nach dem fraktionierten Auskochen des Aetherrückstandes mit Ligroin bei der Darstellung der Base im Kolben zurückblieben. Doch war es hierbei notwendig, die salzsaure Lösung dieser

Schmieren fraktioniert mit Quecksilberchlorid zu fällen. Sämtliche Fraktionen, mit Ausnahme der ersten, völlig schmierigen, welche verworfen wurde, liessen sich durch Krystallisation aus Methylalkohol unter Zusatz von etwas Salzsäure reinigen, wobei für die Umkrystallisation der ersten Portionen eine grössere Menge Salzsäure gebraucht wurde.

Das Quecksilberdoppelsalz der Base bildet schöne, weisse Nädelchen, deren Schmelzpunkt 175° (unc.) ist. Sie sind in Methyl-, wie Aethylalkohol und Wasser bei Zusatz von etwas Salzsäure heiss ziemlich leicht, kalt schwer löslich.

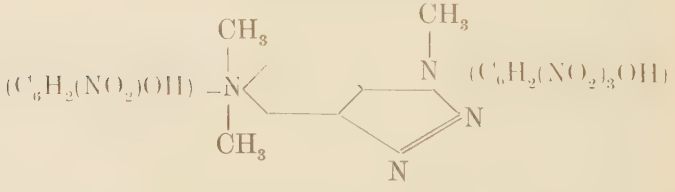
Analyse.

I. 0,2256 g Substanz lieferten bei 22,4° und 760 mm Barometerstand 23,2 ccm Stickstoff.

II. 0,4055 Substanz gaben 0,1938 g Quecksilbersulfid, entsprechend 0,1669 g Hg.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_9H_{13}N_4Cl_3Hg$	I	II
N : 11,46%	11,63%	
Hg : 41,37 -		41,19%

Methylazimidodimethylanilinpicrat.



1 g Methylazimidodimethylanilin, in wenig Alkohol gelöst, wurde mit der berechneten Menge gesättigter alkoholischer Pikrinsäurelösung versetzt, worauf das Pikrat der Base krystallinisch ausfiel. Es wurde abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert.

Das Pikrat bildet schöne, goldglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 180—181 (unc.). Es ist schwer in kaltem, mässig in siedendem Alkohol löslich.

Analyse.

I. 0,2043 g Substanz gaben 0,3022 g CO_2 und 0,0671 g H_2O.

II. 0,1307 g Substanz gaben 0,1910 g CO_2 und 0,0342 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{21}H_{12}N_{10}O_{14}$	I.	II.
C : 39,75 %	40,34 %	39,85 %
H : 2,84 -	3,63 -	2,91 -

Die Analyse ergab demnach, dass ein Molekül Base mit zwei Molekülen Pikrinsäure zusammengetreten war.

Methylazimidonitrodimethylanilin.

$C_6H_2N_2CH_3N(CH_3)_2NO_2$

1,06 g reinen Methylazimidodimethylanilins wurden in 10 ccm verdünnter Salzsäure (aus 3,8 ccm 25 % Salzsäure und 6,2 ccm Wasser) kalt gelöst und zu dieser auf — 15° C abgekühlten Flüssigkeit tropfenweise innerhalb einer halben Stunde eine abgekühlte Natriumnitritlösung von 1,3 g reinen Nitrits in 2,5 ccm Wasser unter stetem Umschütteln hinzugesetzt. Die Flüssigkeit trübte sich nach kurzer Zeit und schied eine weiche, gelbrote Masse ab. Nach viertelstündigem Stehen derselben in der Kältemischung wurde sie im erstarrten Zustande schnell und scharf abgesaugt. Der erhaltene Körper wurde in nicht zu wenig Chloroform gelöst und mit dem fünf bis zehnfachen Volumen warmen Ligroins versetzt. Die sich ausscheidenden, hellbräunlichen Krystallfasern wurden schleunigst abgesaugt und die Mutterlauge in einer Porzellanschale

auf dem Wasserbade bei möglichst niederer Temperatur eingedunstet. Der Rückstand wurde aus wenig Methylalkohol umkrystallisiert.

War die Base nicht ganz rein, so musste der erhaltene Nitrokörper erst in Aceton gelöst, die Schmieren mit Aether gefällt, das Filtrat eingedampft und der Rückstand mit Chloroform und Ligroin, wie beschrieben, behandelt werden.

Aus 5,3 g Methylazimidodimethylanilin wurde 1 g des neuen Körpers erhalten.

Analyse.

I. 0,1463 g Substanz gaben 0,2564 g CO_2 und 0,0620 g H_2O.

II. 0,1576 g Substanz gaben 0,2837 g CO_2 und 0,0661 g H_2O.

III. 0,1054 g Substanz lieferten bei 20° C und 769 mm Druck 29,2 ccm Stickstoff.

Berechnet für:		Gefunden:		
$C_9H_{11}N_5O_2$		I.	II.	III.
C : 48,87	%	48,18	49,09	
H : 4,98	-	4,69	4,66	
N : 31,67	-			31,61
O : 14,48	-			
100,00	%			

Aus den Analysen ergiebt sich, dass in das Methylazimidodimethylanilin durch Einwirkung der salpetrigen Säure eine Nitrogruppe eingetreten ist. Hiermit stimmt überein, dass der neue Körper von Formaldehyd nicht verändert wird; denn bekanntlich wird Nitrosodimethylanilin durch Formaldehyd reduziert, teils zu Azoxytetramethyldiamidobenzol, teils unter gleichzeitiger Aufnahme einer Formylgruppe zu Formylamidodimethylanilin. Dagegen entwickelt die Substanz

beim Kochen mit verdünnter Kalilauge Dimethylamin und geht dabei in Lösung; Essigsäure schlägt aus derselben gelbe Krystallnadeln nieder.

Das Methylazimidonitrodimethylanilin bildet prächtige, sternförmig gruppierte, orangerote Prismen, die bei 141° (unc.) schmelzen. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich, mässig in heissem Wasser; 0,05 g brauchten 12,5 ccm heissen Wassers zur Lösung, auf Zusatz von 3 ccm Salzsäure ging alles beim gelinden Erwärmen in Lösung; beim Abkühlen entstand nur eine äusserst geringe Ausscheidung; demnach sind 0,05 g in 15 ccm 5 % Salzsäure löslich. In kaltem, wie heissem Alkohol, Aceton und Chloroform löst es sich leicht auf; in kaltem Benzol ist es mässig, in heissem leichter löslich, ebenso in kaltem Ligroin schwer, in heissem mässig löslich. Sehr leicht wird es von konzentrierter Salzsäure aufgenommen.

Durch den Eintritt einer Nitrogruppe in das Methylazimidodimethylanilin ergiebt sich, dass dasselbe den para substituierten Dialkylanilinen und nicht dem Dimethyl-β-Naphtylamin an die Seite zu stellen ist. Der folgende Versuch, die Reduktion des Methylazimidonitrodimethylanilin zum Methylazimidoamidodimethylanilin giebt Aufschluss über die Stellung der Nitrogruppe.

Die oben erwähnte gelbbräunliche Krystallfaserausscheidung liess sich fast klar in Chloroform lösen; auf Zusatz von Ligroin schied sich die Substanz wieder aus. Sie wurde aus ziemlich viel heissem Wasser unter Tierkohlezusatz umkrystallisiert. Der Körper bildet hellbraune, fast weisse Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 191° (unc.). Er löste sich in konzentrierter Salzsäure auf, auf Zusatz von Wasser entstand ein Niederschlag, der durch Natronlauge nicht vermehrt

wurde; auch Lösung trat nicht ein. Der Körper bildete sich nur, wenn vor dem Absaugen des Methylazimidonitrodimethylanilins die Reaktionsflüssigkeit längere Zeit gestanden, und scheint daher ein Produkt der Einwirkung der salpetrigen Säure auf dieses zu sein. Er gab die Liebermannsche Nitrosoreaktion matt und mit einem Stich ins Grünliche: ob ein Nitramin oder Nitrosamin vorliegt, ist nicht zu entscheiden, da wegen der äusserst geringen Ausbeute keine Derivate dargestellt werden konnten, nicht einmal eine Analyse auszuführen war.

Methylazimidoamidodimethylanilinchlorhydrat-zinkchlorid.

$C_6H_2N_3CH_3N(CH_3)_2NH_2.HCl + ZnCl_2$.

1,05 g Methylazimidonitrodimethylanilin wurde mit einer Mischung von 3 ccm Eisessig und 1,3 g Wasser angeschüttelt und 1,4 g Zinkstaub in sehr kleinen Mengen innerhalb 20 Minuten eingetragen, so dass während des Eintragens der ersten Hälfte die Temperatur nicht merklich über 50° C stieg. Nach Zusatz der ganzen Menge Zinkstaub wurde die Flüssigkeit einige Minuten lang im Sieden erhalten und schnell durch ein kleines Faltenfilter filtriert. Hierauf wurden sofort 3 ccm Salzsäure und 2 ccm Zinnchlorürlösung[1] hinzugesetzt. Im Verlauf von 24 Stunden schied sich das Zinkdoppelsalz des Methylazimidoamidodimethylanilinchlorhydrats aus. Dasselbe wurde aus 25 ccm Alkohol unter Zusatz von 2,5 ccm Salzsäure (v. spez. Gew. 1,125) umkrystallisiert. Der Zusatz des Zinnchlorürs geschah,

1. Dieselbe wurde hergestellt durch Erhitzen von 5 g Zinnchlorür, 2,5 g Salzsäure (25 %), 2,5 g Wasser und einer Spur zerriebenen Zinns, = 6,7 ccm Lösung, also 1 g Zinnchlorür = 1,3 ccm Lösung.

um ein Zinndoppelsalz zu gewinnen. Wenn sich nun auch herausstellte, dass ein Zinndoppelsalz vorlag, so wurde doch der Zusatz von Zinnchlorür beibehalten, um eine Oxydation der Base, die fast sofort während der Darstellung eintreten kann, zu verhindern.

Das Zinndoppelsalz der Base bildet kleine, zu Warzen vereinigte Nadeln, die bei 276° (unc.) schmelzen. Es ist in Wasser sehr leicht löslich, schwer in kaltem, mässig in heissem Alkohol, leichter unter Zusatz von Salzsäure. In Salzsäure selbst ist es schwierig löslich.

Aus 1,45 g Methylazimidonitrodimethylanilin wurden 0,95 g Zinkdoppelsalz im feuchten und rohen Zustande erhalten, die umkrystallisiert 0,65 g ergaben, also aus 100 g *α*-Dinitrodimethylanilin 0,72 g reines Zinkdoppelsalz.

Analyse.

I. 0,2051 g Substanz gaben 0,2256 g CO_2 und 0,0799 g H_2O.

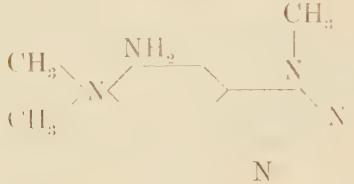
II. 0,2126 g Substanz gaben bei 12,5° C und 758 mm Druck 34,7 ccm Stickstoff.

III. 0,2608 g Substanz gaben 0,299 g Ag Cl entsprechend 0,073963 g Cl.

IV. 0,3048 g Substanz gaben 0,0822 g Zn S, entsprechend 0,0823 g Zn.

Berechnet für:	Gefunden:			
$C_9H_{14}C_5Cl_3Zn$	I	II	III	IV
C : 29,71%	29,98			
H : 3,85 -	4,32			
N : 19,26 -		19,27		
Cl : 29,29 -			28,37	
Zn : 17,88 -				18,07
99,99%				100,01%

Dass die Amidogruppe die Orthostellung zur Dimethylamidogruppe einnahm, wurde bewiesen durch die Phenazinreaktion mit Eisenchlorid. Da nun eine Nitrogruppe bei Einwirkung salpetriger Säure in das Methylazimidodimethylanilin, und nicht eine Nitrosogruppe eintrat, so mag wohl für die Stellung dieser, sowohl für die der Azogruppe in der Nietzkischen Azimidoamidoazobenzolsulfosäure der dirigierende Einfluss der Methylimido- bez. Imidogruppe massgebend gewesen sein. Der eben beschriebenen Base kommt alsdann nachstehende Strukturformel zu:



Dass übrigens der Ersatz des Wasserstoffatoms der Imidogruppe durch Methyl keine Aenderung im Verhalten des Methylazimidodimethylanilin zu Diazokörpern bedingt, zeigte nachstehender Versuch. Die aus 0,35 g Quecksilberdoppelsalz des Methylazimidodimethylanilinchlorhydrats nach Entfernung des Quecksilbers durch Schwefelwasserstoff erhaltene Lösung wurde mit Diazosulfanilsäure versetzt (erhalten aus 0,15 g sulfanilsaurem Natron, 0,05 g Natriumnitrit und 0,5 g offic. Salzsäure). Alsbald trat Kirschrotfärbung ein, die nach Zusatz von Natriumacetatlösung noch an Intensität zunahm.

Methylazimidodimethylanilinchlorhydratchlormethylatquecksilberchlorid.

$C_6H_3N(CH_3)_2CH_3ClN_3CH_3, HCl + HgCl_2$.

Die bei der Methylierung des Amidomethylazimidobenzols nach dem Abfiltrieren des Hauptreaktions-

produktes, des Dimethylamidomethylazimidobenzolbrommethylats erhaltene Mutterlauge wurde, als Ammoniak auch aus konzentrierter alkoholischer Lösung nichts mehr — selbst bei Anwendung einer Kältemischung — niederschlug, auf ein weiteres Reaktionsprodukt untersucht. Sie wurde zunächst mit einer konzentrierten Bleiacetatlösung im Ueberschuss versetzt und nach Entfernung des ausgeschiedenen Bleibromids fast bis zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mit Alkohol ausgezogen, die vom Reste Bleibromid abfiltrierte Lösung wieder eingedampft und die erhaltene Masse in Wasser unter Zusatz von Salzsäure aufgenommen. Da ein Ueberschuss von Bleiacetat angewandt war, so wurde zunächst Schwefelwasserstoff eingeleitet und die vom Bleisulfid abfiltrierte Flüssigkeit, welche nach dieser Operation nur Chlorhydrat enthielt, mit einer gesättigten Quecksilberchloridlösung im Ueberschusse versetzt; es schieden sich dichte, braungefärbte Krystallmassen ab, die aus wenig 25% Salzsäure mehrmals umkrystallisiert wurden. Das Quecksilberdoppelsalz bildet dicke, weisse Prismen mit aufgesetzten Pyramiden.

Da aus den Analysenresultaten die Zusammensetzung des Körpers nicht ermittelt werden konnte, so wurde das Salz in Wasser unter Salzsäurezusatz gelöst, das Quecksilber mit Schwefelwasserstoff gefällt und das Filtrat bis zur Sirupkonsistenz eingeengt. 3 g des Rückstandes wurden mit 1 ccm Salzsäure (1,124 sp. G.) und 6 ccm Methylalkohol im Einschlussrohr zehn Stunden lang auf 170—180° erhitzt. Durch diese nochmalige Behandlung mit Methylalkohol sollte eine vollständige Methylierung resp. Anlagerung der Chlormethylgruppe erzielt werden. Die erhaltene klare, gelbe Flüssigkeit wurde nach Entfernung des gebildeten, freien Chlor-

methyls — durch Erwärmen auf dem Wasserbade — mit gesättigter Quecksilberchloridlösung im Ueberschuss versetzt, worauf die Quecksilberverbindung in dichten, gelben Flocken ausfiel. Dieselben wurden aus 25 % Salzsäure umkrystallisiert und zeigten den Schmelzpunkt 195° (unc.). Der Körper gleicht völlig dem oben beschriebenen, er ist in konzentrierter Salzsäure sehr leicht und zwar farblos löslich; er löst sich schwer in Wasser, Methyl- und Aethylalkohol und zwar mit gelber Farbe.

Es ist dies ein Beweis, dass das Salz dissociiert, was noch dadurch bestätigt wurde, dass es, nachdem durch Abspülen mit Aether etwaige freie Salzsäure entfernt war, beim Anschütteln mit Wasser Salzsäure an dieses abgab, die mit Congopapier nachgewiesen wurde.

Analyse.

I. 0,1511 g Substanz ergaben 0,1245 g CO_2 u. 0,0421 g H_2O.

II. 0,2056 g Substanz ergaben 0,1699 g CO_2 u. 0,0591 g H_2O.

III. 0,1540 g Substanz ergaben 0,1274 g CO_2 u. 0,0451 g H_2O.

IV. 0,1551 g Substanz ergaben bei 22° und 775 mm Druck 14,2 ccm Stickstoff.

V. 0,2076 g Substanz ergaben 0,0904 g HgS entsprechend 0,0775 g Hg.

VI. 0,1697 g Substanz ergaben 0,1809 g AgCl, entsprechend 0,0447 g Cl.

Berechnet für: $C_{10}H_{16}N_4Cl_4 + Hg$

C : 22,47 %
H : 3,00 -
N : 10,49 -
Hg : 37,45 -
Cl : 26,59 -
100,00 %

Gefunden:	I.	II.	III.	(Mittel.)	IV.	V.	VI.
C	22,46;	22,54;	22,5;	(22,5)			
H	3,12;	3,19;	3,25;	(3,19)			
N					10,57		
Hg						37,33	
Cl							26,39
							= 99,98 %

Das Quecksilberdoppelsalz hat demnach die Zusammensetzung:

$$N(CH_3)_2C_6H_3N_3(CH_3)CH_3Cl,\ HCl,\ HgCl_2.$$

Eine Addition zweier Halogenalkylgruppen an das Methylazimidodimethylanilin unter den gewählten Versuchsbedingungen war also nicht ausführbar.

Um nun zu untersuchen, ob das oben beschriebene Quecksilberdoppelsalz mit dem aus dem Dimethylamidoazimidobenzolbrommethylat vom Schmelzpunkt 262° erhältlichen identisch ist, wurde in der letzteren Verbindung auf die oben angegebene Weise durch Behandeln mit Bleiacetat und dann mit Salzsäure das Brom durch Chlor ersetzt, Quecksilberchlorid zur Lösung hinzugefügt, und der in gelben Flocken niederfallende Körper aus 25 % Salzsäure umkrystallisiert. Dieses Quecksilberdoppelsalz schmolz bei 205°. Ausser dem höheren Schmelzpunkte unterscheidet es sich von dem aus der Methylierungsmutterlauge erhaltenen Quecksilbersalze dadurch, dass es in Salzsäure schwerer löslich ist, ferner weisse, dünne, glänzende Nadeln bildet.

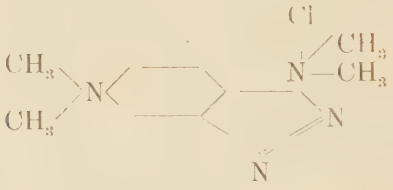
Auch gab die Lösung des Chlormethylates des zuerst beschriebenen Salzes nach Entfernung des Quecksilbers einen sirupösen Rückstand, während aus dem reinen Brommethyladditionsprodukt vom Schmelzpunkt 262° aus Wasser krystallisierendes Chlormethylat er-

halten wurde. Dementsprechend wurde der dem Brommethylat vom Schmelzpunkt 262° entsprechende Körper aus seiner konzentrierten Lösung durch Ammoniak niedergeschlagen, nicht aber das in der Methylierungsmutterlauge verbleibende Produkt.

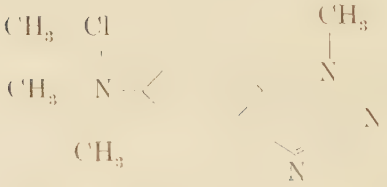
Diese Unterscheidungspunkte zeigen, dass die beiden Quecksilberdoppelsalze, welche dieselbe Zusammensetzung haben, isomer sein müssen.

Will man endlich eine Entscheidung treffen zwischen den beiden für die Chlor-(Brom)methylate möglichen Formeln,

I.



II.



so wäre dieselbe nur zu basieren auf das verschiedene Verhalten der konzentrierten salzsauren Lösungen der beiden Chlormethylate gegen Ammoniak, welches das eine fällt, auf das zweite aber nicht einwirkt. Da die Halogenalkyladditionsprodukte der tertiären Aniline sich zumeist durch Leichtlöslichkeit auszeichnen, so möchte man geneigt sein, die in der Mutterlauge bleibende Verbindung für ein Derivat des Trimethyl-

methylazimidophenyliumchlorids zu bezeichnen. Dem oben eingehend beschriebenen Brommethylat, welches alsdann der Formel I entsprechen würde, wäre der seither gewählte Name zu belassen: Dimethylamidomethylazimidobenzolbrommethylat.

Versuche über Monomethylierung des Amidomethylazimidobenzols.

Als bei Beginn der Versuche die Ausbeuten an Dimethylamidomethylazimidobenzolbrommethylat sich sehr ungünstig gestalteten, sollte versucht werden, durch mässige Methylierung d. h. Einführung **einer** Methylgruppe einen besseren Einblick in den Methylierungsprozess zu gewinnen. War es doch fernerher auch möglich, durch Einwirkung von salpetriger Säure auf ein Methylazimidomonomethylanilin ein Nitrosamin zu erhalten, aus diesem durch Umlagerung mit alkoholischer Salzsäure, nach O. Fischer und Hepp[1], zum Methylazimidonitrosomethylanilin zu gelangen, das dann durch Reduktion und darauf folgende Einwirkung von salpetriger Säure ein Dimethyldiazimidobenzol geben musste, welchen Körper mit Nietzkis Diazimidobenzol zu vergleichen von Interesse gewesen wäre. Natürlich galten diese Spekulationen nur unter der Voraussetzung, dass das Methylazimidodimethylanilin in seinem Verhalten zu salpetriger Säure dem β-Dimethyl-Naphtylamin entsprechen würde, was ja bereits durch die obigen Versuche widerlegt ist. Leider waren die diesbezüglichen Versuche nicht von Erfolg gekrönt.

Zunächst wurde durch vorläufige Versuche mit para-Toluidin festgestellt, dass auf die Ausbeute bei

1. B. B. 19, 2991; 20, 1247.

der Monomethylierung ein mässiger Wasserzusatz keinen Einfluss hatte. Denn wollte man Amidomethylazimidobenzolbromhydrat ohne Wasserzusatz mit Methylalkohol erhitzen, so war zu befürchten, dass bei der geringen zur Monomethylierung nötigen Menge Methylalkohol, die durch das hohe Molekulargewicht des Salzes bedingt wurde, keine vollständige Lösung und daher auch keine glatte Reaktion eintreten würde. Es wurden daher je 10 g para Toluidinchlorhydrat

mit 2,8 g Methylalkohol + 1,4 g Wasser
und 2,8 - „ + 4,2 - „

im Einschlussrohr ca. 5 Stunden auf 180—190° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde nach dem Verdünnen mit Wasser und 10 ccm offiz. Salzsäure abgekühlt, und mit Natriumnitrit (käufl. 4 g) versetzt. Das para Tolylmethylnitrosamin wurde abgesaugt, gewaschen, abgepresst und durch eintägiges Liegen an der Luft getrocknet. Erhalten wurden 4,8 bez. 4,88 g para Tolylmethylnitrosamin. Da nach Privatmitteilung von Joh. Pinnow bei Anwendung des gleichen Verhältnisses zwischen Methylalkohol und Toluidinchlorhydrat ohne Zusatz von Wasser die Ausbeute sich nicht günstiger gestaltete, so darf man aus diesen Resultaten den Schluss ziehen, dass „ein mässiger Wasserzusatz bei der Monomethylierung durch Erhitzen von halogenwasserstoffsaurem aromatischen Amin mit Methylalkohol die Ausbeute nicht beeinträchtigt."

Bevor nun bekannt war, dass das Bromhydrat des Amidomethylazimidobenzols selbst nach tagelangem Stehen im Exsiccator ein konstantes Gewicht nicht annahm, wurden zur Monomethylierung Mengen von Methylalkohol verwendet, als wenn die Base an ein Molekül Bromwasserstoff gebunden wäre. Es wurden daher 10 g des Bromhydrates mit 2,7 g Wasser und

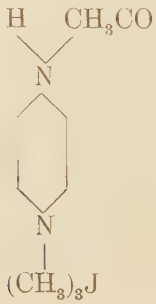
1,75 g Methylalkohol bei 140° C 7—8 Stunden im Einschlussrohr erhitzt; das Reaktionsprodukt wurde mit ca. 30 ccm Wasser und 16 g (2,5 Moleküle) 25 % Salzsäure versetzt, stark gekühlt und tropfenweise 3 g in wenig Wasser gelöstes Natriumnitrit hinzugesetzt. Die Flüssigkeit wurde zweimal ausgeäthert, um etwa gebildetes Nitrosamin zu entfernen, und die wässrige Lösung mit 5,33 g Dimethylanilin versetzt. Aus der Lösung wurde in karminroten Flocken der Farbstoff gefällt mit Natriumacetat, in Wasser gelöst, durch Kochsalz abgeschieden, bei 100° C getrocknet und aus wenig Wasser umkrystallisiert. Sein Schmelzpunkt war 176,5° (unc.). Es war nur äusserst wenig selbst an rohem Farbstoff erhalten worden und auch Nitrosamin war in der ätherischen Lösung nicht nachzuweisen.

Daher wurden wieder 5 g Bromhydrat mit Methylalkohol und Wasser in demselben Verhältnisse auf 140° erhitzt, der Rohrinhalt mit 8 ccm 25 % Salzsäure versetzt, auf 100 ccm mit Wasser aufgefüllt und filtriert, 20 ccm dieser Flüssigkeit werden mit einer Nitritlösung von bekanntem Gehalte in kleinen Portionen versetzt (1 ccm enthielt 0,0235 g Natriumnitrit; es wären demnach 12,8 ccm dieser Lösung nötig gewesen, um 1 g unverändertes Bromhydrat zu diazotieren, bez. das aus selbigem erhältliche Monomethylprodukt in Nitrosamin überzuführen). Schon nach Zusatz des ersten Kubikcentimeters trat ein schwacher Geruch nach salpetriger Säure auf. Die Prüfung mit Jodkaliumstärkekleister erwies sich als unbrauchbar, da auch Diazobenzolchlorid, wie durch einen besonderen Versuch festgestellt wurde, wenn auch langsam, dieselbe Reaktion gab. Von der zu untersuchenden Lösung wurde daher eine Probe ausgeäthert; der

Aetherrückstand gab nicht die Liebermannsche Nitrosoreaktion, doch wurde dieselbe mit aller Schärfe erhalten, als eine weitere Probe mit einer Lösung von Methylanilin in Salzsäure, die durch Ausäthern von Schmieren befreit war, versetzt und in gleicher Weise geprüft wurde. Demnach war bereits salpetrige Säure im Ueberschuss zugesetzt, der nunmehr zur Bildung von Phenylmethylnitrosamin gedient hatte.

Da hierbei unter Anwendung einer nicht wesentlich grösseren Menge von Methylalkohol, als zur Monomethylierung nötig war, ein Produkt resultierte, das nur Spuren Diazoverbindung, aber kein Nitrosamin lieferte, so lag die Vermutung nahe, durch Anlagerung von Halogenalkyl an die Methylazimidogruppe sei ein den Salzen der aromatischen Ammoniumbasen entsprechender Körper entstanden, welcher bezüglich der Diazotierbarkeit der Amidogruppe von anderen, aromatischen Aminen abweiche, wie ja die Salze aromatischer Ammoniumbasen durch Nichtsulfurierbarkeit und Nichtnitrierbarkeit sich den aliphatischen Körpern an die Seite stellen. Aus diesem Grunde wurden nachstehende Kontrollversuche angestellt.

Acetyl-p-amidotrimethylphenyliumjodid.



10 g Acetylamidodimethylanilin[1] wurden in 100 g Benzol gelöst und mit 8,5 g Methyljodid zehn Stunden lang im verschlossenen Gefäss im siedenden Wasserbade erhitzt. Das ausgeschiedene Produkt wurde abgesaugt und aus Methylalkohol umkrystallisiert.

Der Körper bildet kurze, derbe farblose Nadeln, die bei 226° (unc.) unter Gasentwickelung schmelzen. Er ist in kaltem Wasser sehr leicht löslich, schwer in kaltem, mässig löslich in heissem Aethylalkohol; von kaltem Methylalkohol wird er mässig, leicht von heissem aufgenommen.

Analyse.

I. 0,2041 g Substanz ergaben 0,3075 g CO_2 und 0,1050 g H_2O.

II. 0,2035 g Substanz lieferten bei 21° C und 759,9 mm Druck 15,5 ccm Stickstoff.

III. 0,3708 g Substanz gaben 0,2804 g Jodsilber, entsprechend 0,1515 g J.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{11}H_{17}N_2J$	I.	II.	III.
C : 41,25 %	41,09		
H : 5,32 -	5,71		
N : 8,75 -		8,67	
J : 39,70 -			40,09
O : 5,00 -			
100,01 %			

Hiernach liegt ein Jodmethyladditionsprodukt vor.

Aus dem Formylamidodimethylanilin wird nach Joh. Pinnow und G. Pistor[2] durch Methyljodid Ameisensäure abgespalten. In benzolischer Lösung ist das

1. B. B. 12, 525, Wurster.
2. B. B. 27, 1, 604.

Formylamidodimethylanilin nicht geprüft worden, dagegen giebt gütiger Privatmitteilung des Herrn Dr. G. Pistor zufolge das Acetylamidodimethylanilin auch in alkoholischer Lösung ein Jodmethyladditionsprodukt und unterscheidet sich insofern von seinem niederen Homologen.

Amidotrimethylphenyliumchloridchlorhydrat.

Die Darstellung des Amidotrimethylphenyliumchloridchlorhydrats wurde kurz nach Schluss der Versuche in den Patentberichten[1] der Deutschen Chem. Ges. veröffentlicht, doch fehlen nähere Angaben.

10 g Acetyl-p-amidotrimethylphenyliumjodid wurden in 50 g Wasser gelöst und mit einer konzentrierten Bleiacilatlösung (aus 14 g Salz) versetzt. Hierauf wurde das ausgeschiedene Bleijodid abfiltriert, das Filtrat eingedampft und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Die alkoholische Lösung wurde wiederum eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und das Blei nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das Filtrat wurde mit 12 g 25 % Salzsäure eingedampft. Der Rückstand, das p-Amidotrimethylphenyliumchloridchlorhydrat wurde in Methylalkohol gelöst und mit Aether gefällt.

1. B. B. 29, 716; D. R. P. 84, 584, 11. VI. 95. Farbwerke vormals Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M.

Es bildet prächtige, glänzend weisse Krystalle, deren Schmelzpunkt 219° (unc.) ist.

Der Körper ist in Wasser spielend löslich; von kaltem Methylalkohol wird er schwer, leicht von heissem aufgenommen; in kaltem Aethylalkohol ist er fast unlöslich, in heissem nur wenig; Benzol und Aether lösen ihn nicht auf.

Die salzsaure Lösung giebt mit Quecksilberchlorid ein Doppelsalz, das in der Hitze sich leicht in Wasser löst und beim Erkalten in grossen glänzenden Säulen auskrystallisiert.

Analyse.

I. 0,2100 g Substanz gaben 0,3748 g CO_2 und 0,1358 g H_2O.

II. 0,2020 g Substanz lieferten bei 24,5° C und 756,4 mm Druck 23 ccm Stickstoff.

III. 0,3851 g Substanz ergaben 0,4890 g AgCl entsprechend 0,12097 g Cl.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_9H_{16}N_2Cl_2$	I.	II.	III.
C : 48,43 %	48,68		
H : 7,17 -	7,24		
N : 12,56 -		12,66	
Cl : 31,84 -			31,41
100,00 %			99,99 %

1 g Amidotrimethylphenyliumchloridchlorhydrat wurde in 20 ccm Wasser unter Zusatz von 2 ccm 25 % Salzsäure gelöst; dazu wurden gegeben 2 ccm Natriumnitritlösung, die in 100 ccm 1,55 g reines Salz enthielten, von der also 20 ccm nötig gewesen wären, um 1 g Chlorhydrat zu diazotieren. Die Prüfung auf freie salpetrige Säure in der oben angegebenen Weise hatte ein negatives Resultat; doch trat die Reaktion

erst dann — aber mit aller Schärfe — auf, als nur wenig mehr Nitrit (22 ccm statt 20 ccm) als dem angewandten Chlorhydrat entsprach, hinzugefügt wurde.

Es hindert mithin die Ammoniumgruppe nicht die Diazotierbarkeit einer an demselben Benzolkern haftenden Amidogruppe.

Endlich wurden 5 g Amidomethylazimidobenzolbromhydrat (von 38,6 % HBr Gehalt) mit 0,8 g Methylalkohol und 1,5 g Wasser $4^1/_2$ Stunden lang im Einschlussrohr auf 138—147° C erhitzt. Der Rohrinhalt wurde mit 5 ccm 25 % Salzsäure und Wasser auf 100 ccm aufgefüllt und 20 ccm dieser Flüssigkeit unter Kühlung mit einer Natriumnitritlösung versetzt, welche 0,29 g Natriumnitrit im ccm enthielt, von welcher also 20 ccm 1 g Bromhydrat entsprachen. Nach Zusatz von 5 ccm wurde eine Probe ausgeäthert und der Aetherrückstand auf Nitrosamin geprüft: die Färbung war rein grün; nach Zusatz weiterer 5 ccm Nitritlösung trat die Färbung schwach blau, nach Zusatz von im Ganzen 15 ccm stark blau auf. 50 ccm der Lösung des Methylproduktes wurden unter guter Kühlung mit 0,75 g Natriumnitrit versetzt, die Lösung mit Aether so lange (15 mal) ausgeschüttelt, als noch etwas in denselben einging. Der Aetherrückstand wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert: das erhaltene Rohprodukt betrug 0,07 g. Nach dem dritten Umkrystallisieren schmolz der Körper bei 150,5—151,5° C (unc.) unter Zersetzung. Es bildet feine Nadeln bez. Prismen, ist spielend löslich in Aceton, Chloroform, heissem Essigaether, leicht auch in kaltem Essigaether, heissem Methylalkohol und Benzol, aus welch letzterem er durch Ligroin niedergeschlagen wird. Mässig löslich ist er in Aether, heissem Wasser und den kalten Alkoholen. In starker Salzsäure löst er sich auf — nicht in

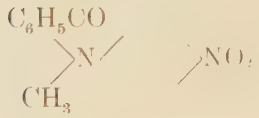
schwach angesäuertem Wasser — und wird durch Ammoniak gefällt. Er giebt rein blau die Liebermannsche Nitrosoreaktion; es scheint demnach das gewünschte Methylazimidophenylmethylnitrosamin vorzuliegen.

Das Verhalten des Nitrosamins gegen wässrige Salzsäure beweist, dass nicht etwa ungenügendes Ausäthern oder die saure Reaktion der mit Nitrit versetzten Lösung an der mangelhaften Ausbeute die Schuld tragen kann, sondern bei der Methylierung muss die Methylazimidogruppe bevorzugt sein, und sich demgemäss vornehmlich Methylazimidoamidobenzolbrommethylat gebildet haben. Das bestätigt das bei der Untersuchung der Quecksilberdoppelsalze erhaltene Resultat:

In überwiegender Menge bildet sich Dimethylamidomethylazimidobenzolbrommethylat, und nur wenig Trimethylmethylazimidophenyliumchlorid wird erhalten.

Wie in der Einleitung erwähnt ist, hatten Joh. Pinnow und E. Müller durch Einwirkung von salpetriger Säure in das Amidodiphenylenpyrodiazolin neben dem Ersatz der Amidogruppe durch Hydroxyl eine Nitrogruppe eingeführt. Da nun der genannte Körper, wie in der citierten Arbeit ausgeführt ist, noch in mässigem Grade die Eigenschaften eines aromatischen Säureamids besitzt, aus welchem er anscheinend auch entstanden ist, so konnte vielleicht die Reaktion zwischen substituierten aromatischen Säureamiden und salpetriger Säure Aufschlüsse geben über die Stellung der Nitrogruppe im Nitrodiphenylenpyrodiazolinol. Bei den untersuchten Methylsäureaniliden tritt aber die Nitrogruppe in den basischen Komplex ein.

Methylbenz-p-nitranilid.



In eine Lösung von 6,32 g Methylbenzanilid in 34 ccm Eisessig und 38,4 ccm Salpetersäure [spec. Gew. 1,4] (enthaltend eine Säure von 40 % HNO_3) wurden 6,15 g Salpetrigsäuregas[1] eingeleitet und die Flüssigkeit nach 18 stündigem Stehen in Eis mit Wasser gefällt. Das abgeschiedene Methylbenz-p-nitranilid wurde dreimal aus Alkohol umkrystallisiert. Sein Schmelzpunkt war 110/111° C. Die Ausbeute betrug 3,8 g.

Analyse.

0,2275 g Substanz gaben bei 23° C und 760,5 mm Druck 23,55 ccm Stickstoff.

Berechnet für: $C_{14}H_{12}O_3N_2$	Gefunden:
N : 10,94 %	11,75 %

Beim Kochen mit Schwefelsäure von 67 % wurde der Körper in Benzoesäure gespalten und in Nitromethylanilin vom Schmp. 151° C.

Das Methylbenz-p-nitranilid hat Hess[2] durch Einwirkung von Schwefelsäure und Salpetersäure auf

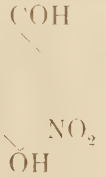
1. Zur Entwicklung der salpetrigen Säure bei diesem wie bei den folgenden Versuchen diente folgende Vorschrift: 25 g grob gepulverte arsenige Säure wurden mit 100 g Salpetersäure (v. spez. Gew. 1,35) [aus 56 ccm HNO_3 (1,42) und 21 ccm H_2O] auf dem Wasserbade erwärmt; die Entwicklung ist eine recht gleichmässige und es werden keine wesentlichen Mengen Salpetersäure mitgerissen.

2. B. B. 18, 685.

Methylbenzanilid[1] erhalten. Doch hat derselbe auf die Erforschung der Stellung der Nitrogruppe verzichtet.

Die nachstehenden Versuche sollten seiner Zeit über die Verwertbarkeit der salpetrigen Säure zur Nitrierung von Phenolen Aufklärung geben.

m-Nitro-p-Oxybenzaldehyd



Der m-Nitro-p-Oxybenzaldehyd wird nach Mazzara[2] durch Behandeln des p-Oxybenzaldehyds mit verdünnter Salpetersäure, nach Herzfeld[3] durch Erwärmen von Oxybenzaldehyd mit Schwefelsäure und allmählichen Zusatz von Salpetersäure dargestellt. Gleichfalls erhält man m-Nitro-p-Oxybenzaldehyd durch Einwirkung von salpetriger Säure auf p-Oxybenzaldehyd in 40% Salpetersäure.

1,52 g p-Oxybenzaldehyd wurde in 8 ccm Eisessig und 9 ccm Salpetersäure (vom spez. Gew. 1,4) gelöst, und in das Gemisch 1,95 g Salpetrigsäuregas eingeleitet. Die Reaktion begann bereits in der Kälte. Der ausgeschiedene Körper wurde dreimal aus Alkohol umkrystallisiert. Er bildet gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 143,5=144,5° C (unc.).

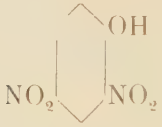
1. B. B. 10, 329; 18, 685.
2. J. 1877, 617.
3. B. B. 10, 1269.

Analyse.

0,2422 g Substanz gaben bei 22,5° C und 759 mm Druck 19,5 ccm Stiskstoff.

Berechnet für: $C_7H_5O_4N$	Gefunden:
N : 8,38 %	9,08 %

α-Dinitrophenol.



p-Nitrophenol in gleicher Weise behandelt, gab vollständig und glatt α-Dinitrophenol vom Schmp. 113,5—114,5°

Analyse.

0,3004 g Substanz gaben bei 14° C und 761 mm Druck 39,7 ccm Stickstoff.

Berechnet für: $C_6H_4N_2O_5$	Gefunden:
N : 15,22 %	N : 15,58 %

Lässt man zu einer Lösung von Hydrochinon, Natriumhydrat und Natriumnitrit, die sich in einem mit Wasserstoff gefüllten Kolben befindet, durch welchen auch während des Versuchs Wasserstoff geleitet wird, — der Kolben war mit einem dreifach durchbohrten Korke verschlossen, durch dessen eine Bohrung der Tropftrichter, durch dessen zweite und dritte Bohrung das Gaszuleitungsrohr und Ableitungsrohr gesteckt war — langsam die berechnete Menge Salzsäure tropfen, bis die Flüssigkeit sauer ist, so wird neben Schmieren nur Chinon erhalten, das an seinem Geruche, Aussehen, Löslichkeitsverhältnissen und Schmelzpunkt

= 116° C als solches erkannt wird. Die Reaktion vollzieht sich nach der Gleichung:

$$C_6H_4(ONa)_2 + 2NaNO_2 + 4HCl = 4NaCl + 2H_2O + C_6H_4O_2 + 2NO.$$

Während also die salpetrige Säure im Allgemeinen glatt in para substituierte Dialkylaniline die Nitrogruppe in Orthostellung zur Dialkylamidogruppe einführt, eignet sie sich nicht in gleicher Weise zur Nitrierung der Phenole.

Vorliegende Versuche wurden vom Sommer-Semester 1895 bis zum Oktober 1896 im Laboratorium des II. chemischen Instituts der Königl. Universität Berlin ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimen Regierungsrat Professor Dr. Landolt für das mir bewiesene Wohlwollen während der Zeit meiner Arbeiten in seinem Institut zu danken.

Gleichzeitig spreche ich Herrn Dr. Joh. Pinnow für die gütige Ueberweisung der Arbeit, sowie für das warme Interesse und die unausgesetzte Aufmerksamkeit, welche er meinen Untersuchungen schenkte, meinen herzlichsten Dank aus.